Beiträge

zur

Kenntnis mehrfach aryl-substituierter Propylenderivate

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde der Hohen Philosophischen Fakultät der Philipps-Universität zu Marburg

vorgelegt von

Karl Richter
aus Suhl

Marburg 1925

Universitätsverlag von Robert Noske in Borna-Leipzig
1925

Von der Philosophischen Fakultät der Universität Marburg
als Dissertation angenommen.

Berichterstatter: Priv.-Doz. Dr. K. Ziegler.
Korreferent: Geh. Reg.-Rat Prof. Dr. K. v. Auwers.

R. UNIV.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

Meinen Eltern!

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41556025_0090

In einer ganzen Reihe von modernen organischen Arbeiten wird versucht, den Zusammenhang zwischen vielen besonderen Eigenschaften aromatischer Gruppen und deren ungesättigtem Charakter zu ergründen. So ist es vor wenigen Jahren sehr wahrscheinlich gemacht worden, daß die hohe Valenzbeanspruchung des Phenyls, wie sie sich vor allem in der Dissoziationsfähigkeit sechsfach-phenyl-substituierter Äthane zu erkennen gibt, durch den ungesättigten Charakter der Phenyle hervorgerufen wird. Es zeigte sich nämlich, daß das Tetra-phenyl-allyl-Radikal (I) eine weit geringere Neigung zur Assoziation zeigt als das Triphenyl-methyl [1]).

I. $\begin{matrix} C_6H_5 \\ C_6H_5 \end{matrix}\!\!>\!C\,\vdots\,-CH=C<\!\!\begin{matrix} C_6H_5 \\ C_6H_5 \end{matrix}$. II. $\begin{matrix} C_6H_5 \\ C_6H_5 \end{matrix}\!\!>\!C\,\vdots\,-CH=CH-C_6H_5$.

III. $\begin{matrix} C_6H_5 \\ C_6H_5 \end{matrix}\!\!>\!C\,\vdots\,-CH=CH_2$.

Der Ersatz eines relativ gesättigten Phenylrestes im letztgenannten Körper durch die ungesättigte Diphenyl-vinyl-Gruppe bewirkt also ein Schwächerwerden der Assoziationsfähigkeit des freien Methylradikals, wie man es erwarten muß, wenn der ungesättigte Charakter der Phenyle die letzte Ursache der Dissoziation sechsfach-aryl-substituierter Äthane ist.

Gegen diesen Schluß ist nur eins einzuwenden. Die Diphenyl-vinyl-Gruppe ist eine recht kompliziert gebaute ungesättigte Gruppe, die neben einem stark ungesättigten Charakter auch eine recht erhebliche Raumerfüllung aufweist. Es wäre somit denkbar, daß auch letztere zur Erklärung der eben angedeuteten Erscheinung mit herangezogen werden müßte. Um dies zu entscheiden, wäre es angebracht, in dem Tetra-phenyl-allyl die Diphenyl-vinyl-Gruppe gegen einfachere ungesättigte Gruppen mit geringerer Raumerfüllung zu ersetzen, also Substanzen darzustellen vom Typus des Diphenyl-vinyl-methyls (III) und deren Assoziationsfähigkeit zu untersuchen.

So einfach diese Aufgabe auch erscheint, so schwierig ist ihre Lösung bisher gewesen. Es ist noch nicht einmal gelungen, eine Substanz wie das Diphenyl-styryl-methyl (II) darzustellen, welches doch

[1]) A. 434, 46 (1923).

dem obenerwähnten Tetraphenyl-allyl (I) sehr ähnlich ist. Die Schwierigkeiten liegen zunächst einmal darin, daß ungesättigte Karbinole vom Typus

IV. $\begin{matrix} C_6H_5 \\ C_6H_5 \end{matrix}\!\!>\!C(OH)-CH=CH_2$,

die den gesuchten Radikalen entsprechen würden und als Ausgangsmaterialien zur Darstellung derselben zu dienen hätten, sich nicht aus den ungesättigten Ketonen mit Grignardschen Reagentien darstellen lassen, da bei ungesättigten Ketonen die Grignardsche Reaktion nicht in normaler Weise verläuft. Man muß also die erwähnten tertiären Alkohole aus den Magnesiumverbindungen ungesättigter Bromide vom Typus des Vinylbromides und aromatischen Ketonen darstellen. Tatsächlich sind nach diesem Prinzip auch früher die Tetra-aryl-allylalkohole (V) sowie einige Di-aryl-styryl-carbinole, z. B. die Körper VI und VII dargestellt worden, da sich aus Bromstyrol und noch besser aus Diphenyl-vinyl-bromid die entsprechenden Magnesiumverbindungen darstellen lassen.

V. $\begin{matrix} C_6H_5 \\ C_6H_5 \end{matrix}\!\!>\!C(OH)-CH=C\!<\!\begin{matrix} C_6H_5 \\ C_6H_5 \end{matrix}$. VI. $O\!<\!\begin{matrix} C_6H_4 \\ C_6H_4 \end{matrix}\!\!>\!C(OH)-CH=CH-C_6H_5$.

VII. $\begin{matrix} CH_3-O-C_6H_4 \\ CH_3-O-C_6H_4 \end{matrix}\!\!>\!C(OH)-CH=CH-C_6H_5$.

Rein aliphatisch substituierte Vinylbromide sowie das Vinylbromid selbst lassen sich jedoch nicht in Magnesiumverbindungen umwandeln, wie die Arbeiten von W. Krestinsky[2]) gezeigt haben.

Wollte man daher an die Synthese von Radikalen der oben angedeuteten Art herangehen, so mußte man auf die Karbinole als Ausgangsmaterialien verzichten. Dieses konnte man um so eher tun, als besonders durch die Arbeiten von Ziegler und Schnell[3]) eine Methode zur Darstellung von Radikalen ausgearbeitet worden war, die es ermöglichte, unter Vermeidung der Verwendung eines substituierten Methylchlorides aus den Äthern tertiärer Alkohole auf dem durch folgende Formelreihe dargestellten Wege zu den Radikalen zu kommen.

$$ROCH_3 + 2\,K = RK + CH_3OK.$$

$$2\,RK + CH_3-\overset{\displaystyle CH_3}{\underset{\displaystyle Br}{C}}-\overset{\displaystyle CH_3}{\underset{\displaystyle Br}{C}}-CH_3 = 2\,R\cdots + 2\,KBr + \begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix}\!\!>\!C=C\!<\!\begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix}.$$

[2]) B. 55, 2773 (1922).
[3]) A. 437, 227 (1924).

Für die Synthese der Äther tertiärer ungesättigter Alkohole vom Typus XI liegen aber die Verhältnisse günstiger. Hier ist im Prinzip folgender Weg denkbar: Man könnte ausgehen von einem zweifach substituierten Äthylen (VIII), könnte an dieses Brom anlagern und dann in dem Dibromid (IX) durch Behandlung mit Methylalkohol oder vorsichtiger Behandlung mit Methylat das beweglichste der beiden Bromatome, nämlich das, welches den Phenylen benachbart ist, durch eine Methoxylgruppe ersetzen (X). Eine Abspaltung von Bromwasserstoff müßte dann zum Äther des ungesättigten Alkohols führen. (Diese Synthese ist natürlich nur für einen Äther denkbar, während eine entsprechende Darstellungsweise für einen Alkohol nicht möglich ist, denn bei einem Alkohol, der in α-Stellung bromiert ist, führt Behandlung mit alkoholischem Kali nicht zum ungesättigten Alkohol, sondern unter intramolekularem Ringschluß zum Äthylenoxyd.)

VIII. $(C_6H_5)_2C=CH-CH_3$.

IX. $(C_6H_5)_2C(Br)-CH(Br)-CH_3$.

X. $(C_6H_5)_2C(OCH_3)-CH(Br)-CH_3$.

XI. $(C_6H_5)_2C(OCH_3)-CH=CH_2$.

Diese Synthese könnte allenfalls an einem Punkte scheitern, nämlich daran, daß Dibromide vom Typus XII im allgemeinen sehr leicht Bromwasserstoff abspalten und in ungesättigte Bromide (XIII) übergehen, mit denen präparativ für Versuche der oben angeführten Art nichts mehr anzufangen ist.

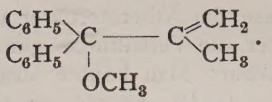
XII. $(C_6H_5)_2C(Br)-CH_2(Br)$.

XIII. $(C_6H_5)_2C=CHBr$.

Ich versuchte deshalb, die obenerwähnte Reaktionsfolge am 1, 1-Diphenyl-2, 2-dimethyl-äthylen (XV) durchzuführen, weil ich annahm, daß das Dibromid dieses Körpers wenig Neigung zur Abspaltung von Bromwasserstoff haben würde, da bei den di-arylierten Äthylenbromiden doch gerade das Bromatom austritt, welches den beiden Phenylen benachbart ist, und in dem obenerwähnten Dibromid ja gerade für dieses Bromatom ein zum Austritt geeignetes Wasserstoffatom fehlt.

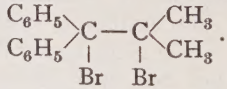
XIV. $(C_6H_5)_2C(OH)-CH(CH_3)_2$.

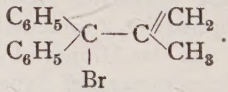
XV. $(C_6H_5)_2C=C(CH_3)_2$.

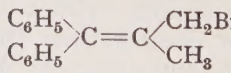
XVI. 

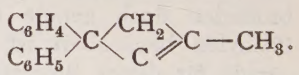
Ich stellte darum zunächst einmal dieses bisher noch unbekannte vierfach substituierte Äthylen dar, und zwar durch Wasserabspaltung aus dem bisher ebenfalls unbekannten Diphenyl-isopropyl-carbinol (XIV). Dieses Karbinol habe ich dargestellt durch Einwirkung von Magnesium-brom-benzol auf den Isobuttersäure-äthylester. Es ist ein gut kristallisierter Körper vom Schmelzpunkt 49°, mit dem ich noch eine andere Reaktionsfolge anstellte, über die ich am Schluß der Arbeit Näheres berichten werde. Das 1, 1-Diphenyl-2, 2-dimethyläthylen (XV) ist bei gewöhnlicher Temperatur ein helles dickes Öl von normalem optischen Verhalten. Bei starkem Abkühlen läßt es sich zum Erstarren bringen und zeigt dann einen Schmelzpunkt von + 11°. Ich will gleich vorwegnehmen, daß es nicht gelang, den gesuchten tertiären Äther (XVI) darzustellen. Jedoch war das Verhalten des Kohlenwasserstoffes (XV) beim Anlagern von Halogen so interessant, daß ich mich etwas näher mit dieser Reaktion beschäftigte. Es zeigte sich nämlich, daß das Dibromid nicht, wie ich erwartete, besonders haltbar war, sondern gerade im Gegenteil sehr unbeständig. Es ließ sich nur bei äußerst vorsichtigem Arbeiten bei tiefer Temperatur und absolutem Ausschluß von Feuchtigkeit in einigermaßen reinem Zustande isolieren, war dann aber auch nur kurze Zeit haltbar. Diese Unbeständigkeit war hervorgerufen durch eine starke Neigung zur Abspaltung von Bromwasserstoff. Bei dieser sehr überraschenden Reaktion entsteht ein gut kristallisiertes Monobromid vom Schmelzpunkt 83°, dessen Konstitution zunächst zu ergründen war. Theoretisch sind für die Bromwasserstoffabspaltung aus dem Dibromid folgende Möglichkeiten denkbar:

1. Abspaltung von Bromwasserstoff zwischen dem zu den Phenylen in β-Stellung befindlichen Bromatom und dem Wasserstoffatom einer Methylgruppe zu 1, 1-Diphenyl-1-brom-2-methyl-propen-(2) (XVIII).

XVII. 

XVIII. 

XIX. 

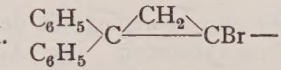
XX. 

Allein eine derartige Reaktion ist aus folgenden Gründen unmöglich: Das Reaktionsprodukt wäre ein tertiäres Allylbromid. Derartige tertiäre Allylbromide lagern sich nach Claisen[4]) aber sehr leicht in primäre

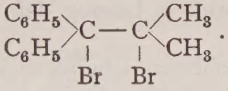
[4]) J. pr. [2] 105, 65 (1923/24).

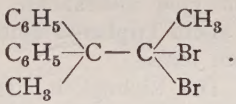
Allylbromide um — eine Regel, die, wie ich später noch zeigen werde, auch bei den phenyl-substituierten Halogeniden gilt. Ein Bromid der angegebenen Konstitution müßte sich daher sofort in das primäre Allylbromid XIX umlagern. Derartige Substanzen sind aber wiederum nicht beständig, sie erleiden, wie Ziegler und Tiemann[5]) festgestellt haben, sofort eine intramolekulare Umlagerung, indem sie unter Bromwasserstoffabspaltung in das Indenderivat XX übergehen. Da eine solche Indenbildung bei meinem Bromid auch bei höherer Temperatur nicht festzustellen war, so konnte es unmöglich diese Konstitution haben.

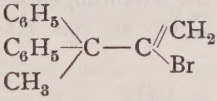
2. Bildung eines Cyclopropanderivates (XXI).

XXI. 

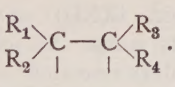
3. Primäre Umlagerung des Dibromides und folgende Abspaltung von Bromwasserstoff.

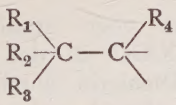
XXII. 

XXIII. 

XXIV. 

Von den letzten beiden Möglichkeiten hat nach den letzten Meerweinschen Arbeiten[6]) über den Mechanismus der Pinakolinumlagerung Nr. 3 die größere Wahrscheinlichkeit. Ganz allgemein kann man ja aus der Möglichkeit der Pinakolinumlagerung folgern, daß das Kohlenstoffskelett XXV leicht übergeht in das Skelett XXVI.

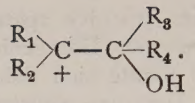
XXV. 

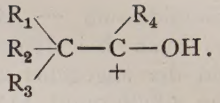
XXVI. 

Nun hat Meerwein in seinen neueren Arbeiten[6]) gezeigt, daß die Pinakolinumlagerung letzten Endes durch eine Umlagerung des Pinakons in die Orthoform des Pinakolins zustande kommt, wobei das umlagernde Agens mit einer der beiden Hydroxylgruppen zunächst eine Verbindung eingeht, für die die Möglichkeit einer wenn auch nur geringen elektrolytischen Dissoziation besteht, so daß sich im Prinzip die Umlagerung bei den Ionen vollziehen würde. Das Ion XXVII lagert sich um in das Ion XXVIII.

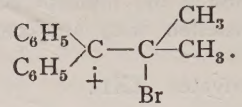
---

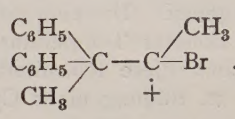
[5]) B. 55, 3408 (1922).
[6]) A. 435, 190 (1924).

XXVII. 

XXVIII. 

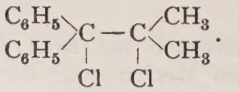
Eine solche elektrolytische Dissoziation ist auch für das Dibromid (XXII) denkbar. Es würde dies neben Bromion zunächst das Ion XXIX geben, darauf träte Umlagerung in das isomere Ion XXX ein.

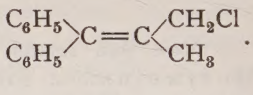
XXIX. 

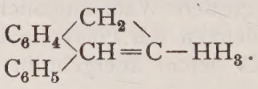
XXX. 

Es erfolgte dann die Wiedervereinigung mit dem Bromion und zuletzt die Abspaltung von Bromwasserstoff. Die Annahme einer elektrolytischen Dissoziation des tertiären, den beiden Phenylen benachbarten Bromatomes bedeutet hierbei durchaus nichts Gezwungenes, ist es doch eine allbekannte Tatsache, daß gewisse tertiäre Halogenide, vor allem Triphenyl-methyl-bromid(chlorid) in Lösung den elektrischen Strom leiten.

Die Richtigkeit der soeben angeführten Überlegungen wird zunächst indirekt durch die Erfahrungen bewiesen, die ich beim Studium der Anlagerung von Chlor an das 1,1-Diphenyl-2,2-dimethyl-äthylen sammeln konnte.

XXXI. 

XXXII. 

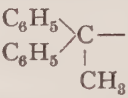
XXXIII. 

Das dem oben erwähnten Dibromid (XXII) entsprechende Dichlorid (XXXI) ist viel beständiger als jenes. Als ich versuchte, aus diesem Dichlorid durch Erhitzen Chlorwasserstoff abzuspalten und das Monochlorid, welches dem Monobromid vom Schmelzpunkt 83° entspricht, darzustellen, erhielt ich merkwürdigerweise ein völlig halogenfreies Produkt (Schmelzp. 59°), selbst bei Temperaturen, bei denen das Monobromid auch nach stundenlangem Erhitzen unverändert blieb, woraus folgt, daß das gesuchte Monochlorid sicher nicht das Zwischenprodukt bei der Bildung des chlorfreien Körpers vom Schmelzpunkt 59° sein kann. Der Reaktionsverlauf der Chlorwasserstoffabspaltung aus dem Dichlorid muß also ein ganz anderer sein als bei der Bromwasserstoffabspaltung aus dem Dibromid. Er ergibt sich zwanglos aus der Tatsache, daß der Kohlenwasserstoff vom Schmelzpunkt 59° sich identisch erwies mit dem 1-Phenyl-

2 methyl-inden (XXXIII). Nach meinen obigen Ausführungen ist dieses Inden bestimmt zu erwarten, wenn als primäres Chlorwasserstoffabspaltungsprodukt das Allylderivat (XXXII) auftritt.

Würde die Bromwasserstoffabspaltung aus dem Dibromid zu einem Trimethylenderivat (XXI) führen, so wäre durchaus nicht einzusehen, warum die analoge Reaktion beim Dichlorid nicht in derselben Weise verläuft. Auf Grund der Umlagerungshypothese, die ich oben auseinandergesetzt habe, und bei der es in erster Linie auf die elektrolytische Abdissoziation des den beiden Phenylen benachbarten Halogenatomes ankommt, ist der Unterschied jedoch erklärbar, denn es ist lange bekannt, daß das Triphenyl-methyl-bromid in Lösungen den elektrischen Strom viel besser leitet als das entsprechende Chlorid, daß also das Bromatom in derartigen organischen Bromiden viel mehr zur Abdissoziation neigt als das Chloratom. Es würde also in unserm Falle, wo zwei Reaktionen miteinander in Konkurrenz treten, beim Dibromid mit dem elektrolytisch leicht abspaltbaren Bromatom die Umlagerung überwiegen, die dann zum Schluß zu dem Monobromid vom Schmelzpunkt 83° führt, während bei dem Dichlorid die oben unter Nr. 1 angegebene Reaktionsfolge überwiegt, da die Bedingungen für die primäre Umlagerung infolge der geringen elektrolytischen Dissoziation nicht gegeben sind.

Ich habe selbstverständlich versucht, diese Auffassung durch einen unabhängigen Konstitutionsbeweis für das Monobromid zu erhärten. Ganz einfach war dies nicht, denn es gelang nicht, diesen Körper zu einheitlichen Oxydationsprodukten abzubauen. Auch eine Enthalogenisierung zu dem zugrunde liegenden Kohlenwasserstoff,

XXXIV. 

der sich vielleicht besser hätte oxydieren lassen, ließ sich durch Kochen mit Zinkstaub und Alkohol nicht durchführen, da bei dieser Reaktion eine Wegnahme des Halogens unter Zusammenschluß der Reste erfolgte. Es entstand dabei ein schön kristallisierter Körper vom Schmelzpunkt 149°. Auch dieser Körper gab keine einheitlichen Oxydationsprodukte, aus denen man auf seine Konstitution oder die des Monobromides hätte schließen können. Nur die Reduktion mit Jodwasserstoff lieferte einen einheitlichen Kohlenwasserstoff, der leider flüssig blieb, und der nach meiner Grundannahme das 2,2-Diphenyl-butan (XXXVI) hätte sein müssen. Ich habe diesen Körper zum Vergleich auf einem für die Konstitution beweisenden Wege, nämlich aus 1,1-Diphenyl-propyl-kalium (XXXV) und Jodmethyl hergestellt und die beiden Körper hinsichtlich ihrer physikalischen Konstanten verglichen.

XXXV. XXXVI.

$$\begin{matrix}C_6H_5\\C_6H_5\end{matrix}\!\!>\!C\!<\!\!\begin{matrix}C_2H_5\\K\end{matrix} + JCH_3 = KJ + \begin{matrix}C_6H_5\\C_6H_5\end{matrix}\!\!>\!\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{C}} - CH_2CH_3.$$

Dabei stellte sich eine recht weitgehende Übereinstimmung heraus, worüber näheres im experimentellen Teil zu ersehen ist, und man kann aus diesem Vergleich mit einiger Wahrscheinlichkeit die Identität dieser beiden Kohlenwasserstoffe folgern, wenn ein solcher Vergleich auch natürlich nicht die Beweiskraft hat, wie sie dem Vergleich zweier fester Körper durch die Mischprobe zukommt.

Besserer Erfolg als diesen Versuchen war einer zweiten Versuchsreihe beschieden, bei der ich vom 1, 1, 3-Triphenyl-propen-(1) (XXXVIII) ausging. Nach dem oben angedeuteten Prinzip mußte dieser Körper auf folgendem Wege den Methyläther des Diphenyl-styryl-carbinols liefern (XXXVIII—XLI):

XXXVII. $$\begin{matrix}C_6H_5\\C_6H_5\end{matrix}\!\!>\!\underset{\displaystyle OH}{\underset{|}{C}} - CH_2 - CH_2 \cdot C_6H_5.$$

XXXVIII. $$\begin{matrix}C_6H_5\\C_6H_5\end{matrix}\!\!>\!C = CH - CH_2 - C_6H_5.$$

XXXIX. $$\begin{matrix}C_6H_5\\C_6H_5\end{matrix}\!\!>\!\underset{\displaystyle Br}{\underset{|}{C}} - \underset{\displaystyle Br}{\underset{|}{CH}} - CH_2 - C_6H_5.$$

XL. $$\begin{matrix}C_6H_5\\C_6H_5\end{matrix}\!\!>\!\underset{\displaystyle OCH_3}{\underset{|}{C}} - \underset{\displaystyle Br}{\underset{|}{CH}} - CH_2 - C_6H_5.$$

XLI. $$\begin{matrix}C_6H_5\\C_6H_5\end{matrix}\!\!>\!\underset{\displaystyle OCH_3}{\underset{|}{C}} - CH = CH - C_6H_5.$$

Tatsächlich ließ sich diese Reaktionsfolge auch in ihrem ganzen Umfange verwirklichen. Das Ausgangsmaterial war schon früher von Ziegler und Ulrich[7]) dargestellt worden. Ich stellte es ebenso wie diese Forscher aus Hydrozimtsäureester und Magnesiumbrombenzol über den 1, 1, 3-Triphenyl-propylalkohol-(1) (XXXVII) her.

Das 1, 1, 3-Triphenyl-propen-(1) addiert Brom sehr leicht und gibt dabei ein wider Erwarten recht beständiges Dibromid (XXXIX).

---

[7]) B. 57, 1989 (1924).

Auch der Ersatz des einen Bromatomes dieses Dibromides gegen die Methoxylgruppe verläuft sehr glatt, denn ich habe nach einigen weniger gut gelungenen Vorversuchen gefunden, daß man dazu das Dibromid nur mit wenig Methylalkohol aufzukochen braucht. Es geht dabei in Lösung, und beim Abkühlen scheidet sich der gebromte Methyläther (XL) in vorzüglicher Reinheit ab. Es ist ein gut kristallisierter Körper vom Schmelzpunkt 84—85°.

Kocht man diesen bromierten Äther mit methylalkoholischem oder amylalkoholischem Kali, so entsteht in beiden Fällen ein und derselbe halogenfreie Körper vom Schmelzpunkt 78°. Dabei ist zur praktischen Darstellung desselben die Verwendung des amylalkoholischen Kalis vorzuziehen, da dieses wegen des höheren Siedepunktes des Amylalkohols wesentlich schneller einwirkt. Der so entstandene Körper vom Schmelzpunkt 78° ist tatsächlich der gesuchte Methyläther des Diphenyl-styryl-carbinols (XLI), denn beim Kochen mit Eisessig und Mineralsäure bildet sich das dimolekulare Triphenylallen vom Schmelzpunkt 210—211°, welches schon früher von K. H. Meyer und K. Schuster[8]) und später von Ziegler und Grabbe[9]) dargestellt wurde. Außerdem ergab die Oxydation der fraglichen Substanz mit Kaliumpermanganat in Azeton Methylätherbenzilsäure und Benzoësäure, wie man es vom Methyläther des Diphenyl-styryl-carbinols erwarten muß.

Die merkwürdigste Eigenschaft dieses neuen Methyläthers ist die außerordentliche Leichtigkeit, mit der er sich unter dem Einflusse geringer Spuren von Mineralsäure umlagert. Bei dieser Umlagerung wandert die Methoxylgruppe unter Verschiebung der Doppelbindung vom einen Ende der Propenkette zum anderen, und es entsteht somit der Methyläther des sekundären 1, 3, 3-Triphenyl-allyl-alkohol-(1) (XLIII), einer Substanz, die 20° höher schmilzt und die früher von Ziegler und Grabbe[10]) aus dem entsprechenden Alkohol (XLII) durch Verätherung mit Methylalkohol und Schwefelsäure gewonnen worden war.

XLII. $$\begin{matrix} C_6H_5 \\ C_6H_5 \end{matrix}\!\!>\!C=CH-\underset{\displaystyle OH}{\underset{|}{CH}}-C_6H_5\,.$$

XLIII. $$\begin{matrix} C_6H_5 \\ C_6H_5 \end{matrix}\!\!>\!C=CH-\underset{\displaystyle OCH_3}{\underset{|}{CH}}-C_6H_5\,.$$

---

[8]) B. 55, 815 (1922).
[9]) B. 57, 1983 (1924).
[10]) B. 57, 1986 (1924).

Die gleiche Umwandlung erleidet das Kohlenstoffskelett des Diphenyl-styryl-carbinol-methyl-äthers beim Behandeln mit gasförmigem Chlorwasserstoff in ätherischer Lösung, denn hierbei entsteht ganz glatt das 1, 3, 3-Triphenyl-allyl-1-chlorid (XLIV), welches gleichfalls schon früher durch die Arbeiten von Ziegler und Grabbe[10]) bekannt geworden war.

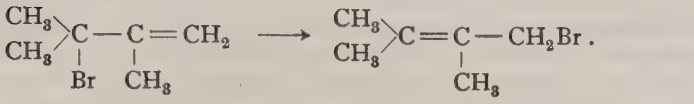
XLIV. $\begin{matrix} C_6H_5 \\ C_6H_5 \end{matrix}\!\!>\!C=CH-\underset{\displaystyle Cl}{\underset{|}{CH}}-C_6H_5$.

XLV. $\begin{matrix} C_6H_5 \\ C_6H_5 \end{matrix}\!\!>\!CH-CH=\underset{\displaystyle Cl}{\underset{|}{C}}-C_6H_5$.

Es ist recht interessant, daß der Methyläther des Diphenyl-styryl-carbinols (XLI) ungefähr zur selben Zeit in geringer Menge auf einem anderen Wege auch von Straus und Ehrenstein[11]) erhalten worden ist. Die beiden Forscher setzten das 1, 1, 3-Triphenyl-1-chlor-propen-(1) (XLV) mit Methylat um. Bei energischem Kochen dieses Chlorides mit Methylat verschiebt sich zunächst die Doppelbindung zu dem obenerwähnten 1, 3, 3-Triphenyl-allyl-1-chlorid (XLIV), in dem das Chloratom locker gebunden ist und mit dem Methylat reagieren kann. Diese Reaktion führt nebeneinander zu zwei Produkten: in der Hauptsache entsteht der schon bekannte Methyläther des 1, 3, 3-Triphenyl-allyl-alkohols-(1) (XLIII) vom Schmelzpunkt 98°, daneben aber in ganz untergeordneter Menge eine isomere Substanz vom Schmelzpunkt 78—78,5°, in der Straus und Ehrenstein ein Stereo-isomeres des erstgenannten Methyläthers vermuteten, da sie seine außerordentlich große Umlagerungsfähigkeit in die isomere Substanz unter dem Einfluß von Säurespuren offenbar als nicht verträglich mit der Annahme einer Strukturisomerie erachteten. Dieser Methyläther ist ganz sicher mit meinem Diphenyl-styryl-carbinol-methyläther (XLI) identisch. Eine Stereoisomerie ist nämlich ganz undenkbar, wie man leicht aus dem Formelbilde ersehen kann. Der leichte Übergang des Diphenyl-styryl-methanderivates mit tertiär gebundenem Methoxyl in Derivate des 1, 3, 3-Triphenyl-allyl-alkohols (XLII) steht in bestem Einklang mit den schon oben von mir erwähnten Claisen-schen Untersuchungen[12]), der solche Umlagerungen rein aliphatisch substituierter Allyl-halogenide (XLVI) in die entsprechenden primären Produkte (XLVII) vor einiger Zeit beobachtet hat.

[10]) B. 57, 1986 (1924).
[11]) A. 442, 93 (1925).
[12]) J. pr. [2] 105, 72 (1922/23).

XLVI. XLVII.

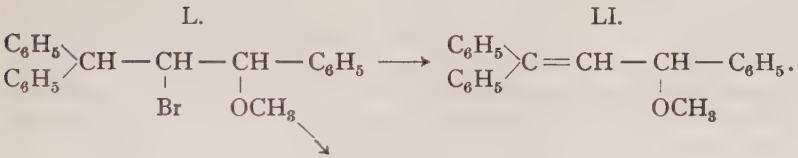


Diese Erfolge in der Reihe des 1, 1, 3-Triphenyl-propen-(1) veranlaßten mich, mich jetzt vor allem mit anderen mehrfach phenylsubstituierten Propenderivaten zu beschäftigen. Zunächst gedachte ich, meine Reaktion auf das dem oben genannten Propen (XXXVIII) isomere Diphenyl-styryl-methan (XLVIII) zu übertragen. Dieses hätte auf folgendem Wege entweder den oben schon erwähnten 1, 1, 3-Triphenyl-allyl-1-methyläther (LI) oder das 1, 3, 3-Triphenyl-1-methoxypropen-(1) (LII) liefern können.

XLVIII. $(C_6H_5)_2CH-CH=CH-C_6H_5$.

XLIX. $(C_6H_5)_2CH-CH(Br)-CH(Br)-C_6H_5$.

L. LI.



LII. $(C_6H_5)_2CH-CH=C(OCH_3)-C_6H_5$.

Das Diphenyl-styryl-methan war noch nicht bekannt. Ich erhielt es durch Einwirkung von zwei Mol. Magnesiumbrombenzol auf das Cinnamalchlorid. Es ist ein gut kristallisierender Körper vom Schmelzpunkt 97—98°, der aber merkwürdigerweise unter milden Bedingungen mit Brom überhaupt nicht reagiert, und der von konzentriertem Brom so energisch angegriffen wird, daß das primär sich bildende Dibromid nicht gefaßt werden kann. Wegen dieses merkwürdigen Verhaltens habe ich geprüft, ob der von mir erhaltene Kohlenwasserstoff wirklich das Diphenyl-styryl-methan ist. Bei der Reduktion liefert der Körper 1, 1, 3-Triphenyl-propen (LIII), bei der Oxydation Diphenylessigsäure und Benzoësäure (LIV).

LIII. $(C_6H_5)_2CH-CH_2-CH_2-C_6H_5$.

LIV. $(C_6H_5)_2CH-COOH \quad HOOC-C_6H_5$.

Die Konstitution steht also einwandfrei fest.

Als weiteres Beispiel mehrfach phenyl-substituierter Propene wählte ich dann das 1, 3-Diphenyl-propen (LV). Dieser Körper ist schon früher von Dieckmann[13]) auf verschiedenen Wegen erhalten worden, die aber sämtlich verhältnismäßig unbequem sind. Dieckmann versuchte auch, das Chlorid des Zimtalkohols mit Benzol durch Aluminiumchlorid zu kondensieren. Dabei verharzte seine Substanz aber völlig[14]). Ich stellte den Kohlenwasserstoff aus dem genannten Chlorid mit Magnesiumbrombenzol dar, ein Verfahren, das im Prinzip mit dem mißlungenen Dieckmann schen Ähnlichkeit hat und wohl das einfachste Verfahren zur Darstellung des Kohlenwasserstoffes ist. Ein Dibromid LVI des 1, 3-Diphenyl-propen war schon bekannt[15]). Es schmilzt bei 110° und entsteht in mäßiger Ausbeute bei der Addition von Brom an den Kohlenwasserstoff neben öligen Nebenprodukten.

LV. $C_6H_5 — CH_2 = CH — CH_2 — C_6H_5$.

LVI. $C_6H_5 — \overset{*}{C}H(Br) — \overset{*}{C}H(Br) — CH_2 — C_6H_5$.

Da der Körper zwei asymmetrische Kohlenstoffatome (mit Sternchen bezeichnet) enthält, so sind zwei stereoisomere Racemformen möglich; in dem öligen Nebenprodukt dürfte ein Gemisch dieser beiden Racemformen vorliegen. Die Umsetzung des Dibromides (LVI) mit Methylat führt zu dem öligen gebromten Methyläther (LVII), und dieser verliert beim Kochen mit amylalkoholischem Kali ein Molekül Bromwasserstoff. Der erhaltene, gleichfalls ölige und schlecht zu charakterisierende Methyläther könnte entweder das 1, 3-Diphenyl-1-methoxy-propen-(1) (LVIII) oder der diesem isomere Methyläther des 1, 3-Diphenyl-allylalkohols (LIX) sein.

LVII. $C_6H_5 — CH_2 — CHBr — CH(OCH_3) — C_6H_5$.

LVIII. $C_6H_5 — CH_2 — CH = C(OCH_3) — C_6H_5$.

LIX. $C_6H_5 — CH = CH_2 — CH(OCH_3) — C_6H_5$.

LX. $C_6H_5 — CH_2 — CH_2 — C(=O) — C_6H_5$.

---

[13]) B. 39, 3048 (1906).
[14]) B. 39, 3050 (1906).
[15]) B. 39, 3049 (1906).

Eine Entscheidung zwischen den beiden Möglichkeiten konnte durch Umsatz mit gasförmigem Chlorwasserstoff durchgeführt werden. Hierbei entstand nämlich neben geringen Mengen eines Körpers vom Schmelzpunkt 170°, welcher nicht näher untersucht werden konnte, in der Hauptsache das Benzylacetophenon (LX). Dieses kann sich nur aus dem 1,3-Diphenyl-1-methoxy-propen-(1) (LVIII) bilden, denn es ist schon seit langem bekannt, daß derartige Äther der Enolformen aliphatischer Ketone durch Chlorwasserstoff in die Ketone selbst übergeführt werden. Daraus kann man schließen, daß, wenn — wie in unserem Falle — für die Bromwasserstoffabspaltung aus einem gebromten Methyläther zwei Möglichkeiten existieren, leichter ein Abkömmling des Vinylalkohols als ein Derivat eines echten Allylalkohols gebildet wird.

Ich untersuchte daher als letzten Kohlenwasserstoff wieder eine Substanz, bei der die Bromwasserstoffabspaltung nur in einer Richtung möglich ist, nämlich das 1,1,3-Triphenyl-3-methyl-propen-(1) (LXI), ein direktes Analogon des 1,1,3-Triphenyl-propen-(1) (XXXVIII), bei dem die von mir studierte Reaktion am besten verlaufen war.

LXI. $\begin{matrix} C_6H_5 \\ CH_3 \end{matrix}\!\!>\!CH-CH=C\!<\!\!\begin{matrix} C_6H_5 \\ C_6H_5 \end{matrix}$.

LXII. $\begin{matrix} C_6H_5 \\ CH_3 \end{matrix}\!\!>\!CH-CHBr-CBr\!<\!\!\begin{matrix} C_6H_5 \\ C_6H_5 \end{matrix}$.

LXIII. $\begin{matrix} C_6H_5 \\ CH_3 \end{matrix}\!\!>\!CH-CBr=C\!<\!\!\begin{matrix} C_6H_5 \\ C_6H_5 \end{matrix}$. LXIV. $\begin{matrix} C_6H_5 \\ CH_3 \end{matrix}\!\!>\!C=C=C\!<\!\!\begin{matrix} C_6H_5 \\ C_6H_5 \end{matrix}$

LXV. $\begin{matrix} C_6H_5 \\ CH_2 \end{matrix}\!\!>\!C-CH=C\!<\!\!\begin{matrix} C_6H_5 \\ C_6H_5 \end{matrix}$.

Ich synthetisierte diesen Kohlenwasserstoff auf dem durch folgende Formelbilder dargestellten Wege:

LXVI. $\begin{matrix} C_6H_5 \\ CH_3 \end{matrix}\!\!>\!C=CH-COOH$ ⟶ LXVII. $\begin{matrix} C_6H_5 \\ CH_3 \end{matrix}\!\!>\!CH-CH_2-COOH$

⟶ LXVIII. $\begin{matrix} C_6H_5 \\ CH_3 \end{matrix}\!\!>\!CH-CH_2-COOC_2H_5 + 2\,MgBrC_6H_5$

⟶ LXIX. $\begin{matrix} C_6H_5 \\ CH_3 \end{matrix}\!\!>\!CH-CH_2-C\!<\!\!\begin{matrix} C_6H_5 \\ C_6H_5 \end{matrix}$ (OH) ⟶ LXX. $\begin{matrix} C_6H_5 \\ CH_3 \end{matrix}\!\!>\!CH-CH=C\!<\!\!\begin{matrix} C_6H_5 \\ C_6H_5 \end{matrix}$.

Sämtliche Zwischenstufen verliefen recht glatt, das Karbinol (LXIX) ist ein gut kristallisierter Körper, der sich leicht reinigen läßt und bei 90—91° schmilzt. Aus diesem Karbinol entsteht durch Wasserabspaltung das reine ölige Propenderivat (LXX). Es zeigte sich nun, daß das Dibromid dieses Körpers (LXII) im Gegensatz zum Dibromid des Triphenylpropens (XXXIX) ein sehr empfindlicher Körper ist. Es ist dies eine sehr merkwürdige Tatsache, da man nicht recht einsehen kann, welchen Einfluß die eine Methylgruppe, die der soeben beschriebene Kohlenwasserstoff mehr enthält als das Triphenylpropen, auf die Beständigkeit des Dibromides ausüben kann. Das Dibromid des 1, 1, 3-Triphenyl-3-methyl-propen-(1) spaltet nämlich schon in der Kälte spontan Bromwasserstoff ab, weshalb es unmöglich ist, zu dem gebromten Methyläther zu gelangen. Das einzige faßbare Reaktionsprodukt bei der Bromierung ist das schön kristallisierende 1, 1, 3-Triphenyl-2-brom-buten-(1) (LXIII) vom Schmelzpunkt 107,5—108,5°, aus dem sich natürlich ein ungesättigter Äther nicht mehr darstellen läßt. Gleichwohl bietet dieses Bromid einiges Interesse, denn es ist ein Analogon des 1, 1, 3, 3-Tetraphenyl-2-brom-propens (LXXI), aus dem Vorländer und Siebert[16]) früher durch Bromwasserstoffabspaltung das Tetraphenyl-allen (LXXII) dargestellt haben.

LXXI. $\begin{matrix} C_6H_5 \\ C_6H_5 \end{matrix}\!\!>\!C=CBr-CH<\!\!\begin{matrix} C_6H_5 \\ C_6H_5 \end{matrix}$. LXXII. $\begin{matrix} C_6H_5 \\ C_6H_5 \end{matrix}\!\!>\!C=C=C<\!\!\begin{matrix} C_6H_5 \\ C_6H_5 \end{matrix}$.

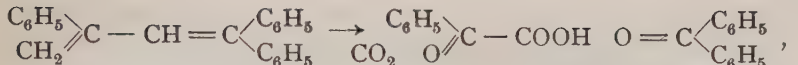
Es war anzunehmen, daß auch bei diesem Bromid eine Bromwasserstoffentziehung zum Triphenyl-methyl-allen möglich sein würde, und diese Substanz bietet gewissermaßen als Zwischenglied zwischen dem beständigen Tetraphenyl-allen und dem bisher noch nicht zu isolierenden Triphenyl-allen ein gewisses Interesse. Tatsächlich läßt sich die Bromwasserstoffabspaltung aus dem Bromid (LXIII) leicht durchführen. Sie führt zu einem schön kristallisierten halogenfreiem Kohlenwasserstoff vom Schmelzpunkt 99,5—100,5°, in dem das gesuchte Allenderivat (LXIV) oder das diesem isomere 1,1,3 Triphenyl-butadien (LXV) vorliegen konnte, hatten doch die Arbeiten von v. Auwers und Westermann gezeigt, daß man bei Versuchen zur Darstellung des 1-Phenyl-3-methyl-allens (LXXIII) stets das 1-Phenyl-butadien (LXXIV) erhält.

LXXIII. $C_6H_5-CH=C=CH-CH_3$.

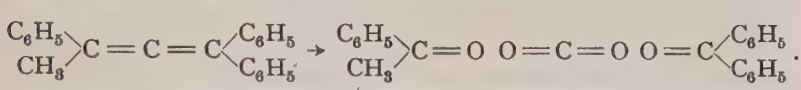
LXXIV. $C_6H_5-CH=CH-CH=CH_2$.

Eine Entscheidung zwischen den beiden Formeln mußte durch Oxydation möglich sein. Das Butadien mußte in Benzophenon, Kohlendioxyd und Benzoyl-ameisensäure (beziehungsweise Benzoësäure und Kohlendioxyd) zerfallen,

[16]) B. 39, 1027 (1906).



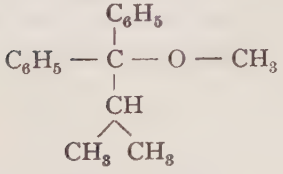
während man aus dem Allenderivat Kohlendioxyd, Acetophenon und Benzophenon erhalten mußte.



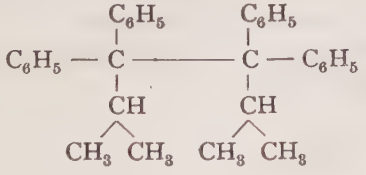
Die vorsichtige Oxydation des Kohlenwasserstoffes lieferte nun in der Tat Acetophenon, welches einmal durch den Geruch und weiter durch sein Semicarbazon nachgewiesen werden konnte. Demnach ist es sicher, daß der von mir dargestellte Kohlenwasserstoff wirklich 1,1,3-Triphenyl-3-methyl-allen ist. Zu einer genaueren Untersuchung reichte leider die erhaltene Menge nicht aus, doch ließ sich zeigen, daß der Körper durch Kochen mit Chlorwasserstoff in Eisessig verändert wird, wie man das von einem Kohlenwasserstoff dieser Konstitution in Analogie zu dem Verhalten des Tetraphenyl-allens und des hypothetischen Triphenylallens erwarten mußte. Es verdient hervorgehoben zu werden, daß man bei dem Versuche einer Darstellung des Triphenylallens aus dem 1,1,3-Triphenyl-2-brom-propen durch Bromwasserstoffabspaltung nicht das Triphenylallen, sondern nur hochmolekulare harzige Körper bekommt. Die eine Methylgruppe scheint also ganz offenbar die Allenkonfiguration in meinem Kohlenwasserstoff ganz erheblich zu stabilisieren.

Neben diesen Untersuchungen zur Darstellung der Äther ungesättigter Alkohole habe ich auch einige andere Versuche angestellt, die sich zwanglos an meine zuerst beschriebenen anschließen ließen. Ich habe erwähnt, daß ich als Zwischenprodukt meiner ersten Untersuchungsreihe das Diphenyl-isopropyl-carbinol (XIV) dargestellt hatte. Nachdem Schnell[18]) in seiner mehrfach angeführten Arbeit eine Methode zur Darstellung von Tetraphenyl-dialkyl-äthanen aus Diphenyl-alkyl-carbinolen aufgefunden hatte, war es naheliegend, diese Methode auch auf das Diphenyl-isopropyl-carbinol (XIV) anzuwenden und die Synthese des Tetraphenyl-di-isopropyläthans (LXXVI) zu versuchen.

LXXV.



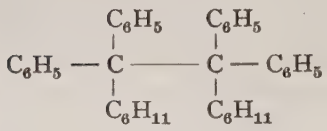
LXXVI.



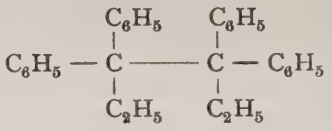
[18]) A. 437, 227 (1924).

Nach den Ergebnissen, die Schnell bei seinen Versuchen zur Darstellung des Tetraphenyl-dicyclohexyl-äthans (LXXVII) erhalten hatte, bot diese Darstellung des zweifach durch Isopropylgruppen substituierten Äthanderivates sogar ein gewisses Interesse, denn das Tetraphenyl-di-cyclo-hexyl-äthan von Schnell war sonderbarerweise im Gegensatz zum Tetraphenyl-diäthyl-äthan (LXXVIII) auch in Lösung recht beständig und neigte nicht zum Zerfall in ein Gemisch von Diphenyl-cyclo-hexyl-methan und Diphenyl-cyclo-hexyliden-methan (LXXIX), während das andere genannte Äthanderivat in Lösung sehr leicht in Diphenyl-propan und Diphenyl-propylen (LXXX) zerfällt.

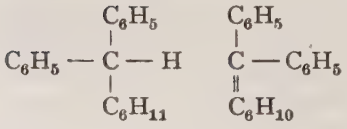
LXXVII.



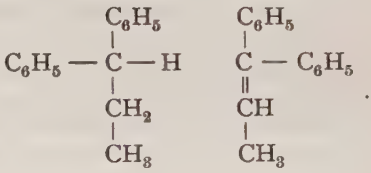
LXXVIII.



LXXIX.



LXXX.



Meine Versuche mit dem Isopropylderivat sollten entscheiden, ob derartige sechsfach-substituierte Äthanderivate ganz allgemein bei sekundären substituierenden Alkylresten beständig sind. Tatsächlich ließ sich die Schnellsche Synthese auf das Diphenyl-isopropyl-carbinol recht gut übertragen. Zunächst gelingt die Verätherung des Diphenyl-isopropylcarbinols mit Methylalkohol und Schwefelsäure zum Diphenyl-isopropylcarbinol-methyläther recht gut, und auch die Spaltung des Äthers mit Kaliummetall geht ohne jede Schwierigkeit und liefert das tief rote kristalline Diphenyl-isopropyl-methyl-Kalium, das dann weiter beim Umsatz mit Tetramethyl-äthylen-bromid das gesuchte Tetraphenyl-di-isopropyl-äthan als schön kristallisierten farblosen Kohlenwasserstoff vom Schmelzpunkt 122° liefert, der recht beständig zu sein scheint.

Beschreibung der Versuche.

1, 1-Diphenyl-2, 2-dimethyhl-äthylen (XV).

Die Synthese des 1, 1-Diphenyl-2, 2-dimethyl-äthylens geht letzten Endes auf die Isobuttersäure zurück. Der Äthylester dieser Säure wird mit $2^1/_2$ Mol Magnesiumbrombenzol in der üblichen Weise nach Grignard umgesetzt, wobei das Diphenyl-isopropyl-carbinol (XIV) entsteht. Aus 55 g des Esters entstehen 87 g Karbinol. Dieses ist ein gut kristallisierter Körper, der, zur Reinigung mit Methylalkohol verrieben und anschließend aus demselben Mittel umkristallisiert, bei 49° schmilzt.

Analyse: 0,2192 g Subst., 0,6808 g CO_2, 0,1603 g H_2O.

$C_{16}H_{18}O$ Ber.: 84,9 % C, 8,0 % H.
Gef.: 84,7 % C, 8,2 % H.

Das nur durch Verreiben gereinigte Rohprodukt dieses Karbinols wird in Eisessig gelöst und mit ein paar Tropfen Schwefelsäure versetzt. Erwärmt man die Mischung auf dem Wasserbade, so trübt sie sich bald und es bilden sich zwei Schichten. Nach $^1/_4$ stündigem Erwärmen ist die Wasserabspaltung beendet. Das Reaktionsprodukt versetzt man dann mit Wasser und Äther. Nach mehrmaligem Auswaschen der ätherischen Schicht mit Wasser und zuletzt mit Sodalösung wird das 1, 1-Diphenyl-2, 2-dimethyl-äthylen aus dieser isoliert. Aus 40 g Karbinol entstehen 29 g des Kohlenwasserstoffes. Dieser selbst ist ein dickes Öl, das unter 24 mm Druck bei 174° siedet. Es erstarrt in einer Kältemischung aus Eis und Kochsalz, um bei 11° wieder zu schmelzen.

Analyse: 0,0964 g Subst., 0,3258 g CO_2, 0,0646 g H_2O.

$C_{16}H_{16}$ Ber.: 92,3 % C 7,7 % H.
Gef.: 92,2 % C 7,5 % H.

$d_4^{18,9} = 1{,}0002$, $d_4^{20} = 0{,}999$, $n_\alpha = 1{,}58342$, $n_{He} = 1{,}59007$
$n_\beta = 1{,}60684$ bei 18,9°. — $n_{He}^{20} = 1{,}5896$.

	M_α	M_{He}	$M_\beta - M_\alpha$
Ber. für $C_{16}H_{16}$	67,89	68,42	1,73
Gef.	69,58	70,23	2,26
EM	+ 1,69	+ 1,81	+ 0,53
EΣ	+ 0,81	+ 0,87	+ 31 %
1, 1-Diphenyl-äthylen EΣ zum Vergleich	+ 0,88	+ 0,95	+ 34 %.

Bromierung des 1,1-Diphenyl-2,2-dimethyl-äthylens.

1. 1, 1-Diphenyl-2, 2-dimethyl-1, 2-Dibrom-äthan. Die Darstellung dieses Dibromides gelingt nur äußerst schwer. Es ist notwendig, beim Bromieren jede Spur von Feuchtigkeit auszuschließen und jede Erwärmung über Zimmertemperatur zu vermeiden. Die Bromierung geschah deshalb in einem geschlossenen Gefäß mit doppelt durchbohrtem Stopfen, durch dessen eine Durchbohrung die Bürette hindurchging, während die andere durch ein Chlorcaliumrohr verschlossen war. Brom und Kohlenwasserstoff waren beide in Schwefelkohlenstoff gelöst, ferner wurde von außen mit Eis-Kochsalzmischung gekühlt, während das Brom langsam zutropfte. Die Bromfarbe verschwand sofort, nur bei den letzten Tropfen blieb sie länger bestehen. Den Schwefelkohlenstoff habe ich durch einen gut getrockneten Luftstrom weggesaugt. Das Reaktionsgemisch habe ich dabei auf Zimmertemperatur gehalten. Der Rückstand wurde beim Verreiben mit Methylalkohol fest, spaltete dabei aber schon Bromwasserstoff ab und war nach einigen Stunden völlig zersetzt. Beim Verreiben ging sehr viel verloren, obgleich auch dabei mit Eis-Kochsalzmischung gekühlt wurde. Sofort nach der Herstellung wurde eine Brombestimmung ausgeführt.

Analyse (Baubigny): 0,2708 g Subst. 13,3 ccm $\frac{n}{10}$ $AgNO_3$

$C_{16}H_{16}Br_2$ Ber.: 43,4 % Brom,
Gef.: 39,2 % Brom.

Ich habe das Dibromid auf die gleiche Weise noch einmal hergestellt und wieder sofort analysiert.

Analyse (Baubigny): 0,1709 g Subst. 9,2 ccm $\frac{1}{10}$ n $AgNO_3$

$C_{16}H_{16}Br_2$ Ber.: 43,4 % Brom,
Gef.: 41,4 % Brom.

Bessere Ergebnisse lassen sich wegen der ständigen Abspaltung von Bromwasserstoff nicht erzielen.

2. 3,3-Diphenyl-2-brom-buten-(1) (XXIV).

Führt man die Bromierung des 1, 1-Diphenyl-2, 2-dimethyl-äthylens weniger vorsichtig aus, läßt man beim Zutropfen der Bromlösung die Luftfeuchtigkeit hinzutreten, so bemerkt man auch bei guter Kühlung sofort eine Abspaltung von Bromwasserstoff. Das nach Abblasen des Schwefelkohlenstoffes zurückbleibende Öl ist nicht zum Erstarren zu bringen. Es spaltet fortwährend Bromwasserstoff ab. Zur Vervollständigung der Bromwasserstoffabspaltung erwärmte ich dieses Öl bis zur Beendigung derselben auf dem Wasserbade, wozu mehrere

Stunden nötig waren. Es hinterblieb ein Öl, das beim Stehen über Nacht fast vollständig erstarrte. Durch Verreiben mit Methylalkohol erhält man ein völlig festes Produkt, das sich unter starker Abkühlung aus Petroläther umkristallisieren läßt und bei 83° schmilzt. Der Körper verträgt mehrstündiges Erwärmen auf 180°, ohne dabei Bromwasserstoff abzuspalten.

Analyse (Baubigny): 0,2310 g Subst. 8,1 ccm $\frac{1}{10}$ n $AgNO_3$.

$C_{16}H_{15}Br$ Ber.: 27,9 % Brom,
Gef.: 28,0 % Brom.

Versuche zur Oxydation des Monobromides.

In Aceton gelöstes Kaliumpermanganat greift das soeben beschriebene Bromid nicht an, dagegen reagiert Chromsäureanhydrid, gelöst in Eisessig, sehr heftig damit; bei der Reaktion entwickelt sich Kohlendioxyd. Die mit Äther isolierten Oxydationsprodukte geben an Sodalösung keine sauren Bestandteile ab, insbesondere keine $\alpha\alpha$-Diphenylpropionsäure. An diesem Resultat ändert sich nichts, wenn man genau die theoretische Menge Chromsäureanhydrid verwendet und die Reaktion ganz vorsichtig ausführt. Ich erhielt vielmehr in diesem Falle beim Aufarbeiten nur einen Teil des nunmehr verunreinigten Ausgangsmaterials zurück. Ich stellte fest, daß die fragliche α,α-Diphenyl-propionsäure selbst durch Chromsäureanhydrid sehr leicht oxydiert wird.

Versuche zur Reduktion des Monobromides.

1. Versuche zur Enthalogenierung, Darstellung des Kohlenwasserstoffes vom Schmelzpunkt 149°.

Ich löste das ungesättigte Monobromid in heißem, absolutem Alkohol und kochte mit dem Doppelten der theoretischen Menge Zinkstaub. Nach mehrtägigem Kochen schieden sich an den Wänden des Kolbens Kristalle ab, die sich beim Abkühlen noch vermehrten. Ich filtrierte den festen Körper und den Zinkstaub ab und extrahierte alles bis zur Erschöpfung im Soxleth-Apparat mit Äther. Der nach dem Eindampfen des Ätherauszuges bleibende Rückstand war ein halogenfreier, kristalliner, weißer Körper, der sich aus Alkohol oder einem Gemisch von Benzol und Alkohol umkristallisieren ließ und dann bei 149° schmolz.

Analyse: 0,0998 g Subst., 0,3380 g CO_2, 0,0642 g H_2O.

$C_{32}H_{30}$ Ber.: 92,7 % C 7,3 % H.
Gef.: 92,6 % C 7,2 % H.

Molekulargewichtsbestimmung:

0,2136, 0,1748 g Subst. in 12,267 g Benzol, $\Delta = 0{,}22°$, $0{,}18°$.

$C_{32}H_{30}$ Ber.: M = 414.
Gef.: M = 404; 404.

2. Reduktion durch Natrium und siedenden Alkohol.

Ich habe ferner versucht, das Monobromid mit Natrium und siedendem Alkohol zu reduzieren. Nach dem Aufarbeiten verblieb dabei ein Öl. Ich habe dieses mit Wasserdampf destilliert, wobei feine Tröpfchen übergingen. Diese wurden im Vakuum destilliert, wobei sich aber keine auch nur annähernd konstant siedende Fraktion auffangen ließ.

3. Reduktion mit Jodwasserstoffsäure.

Ich habe 5 g des Monobromides und 15 g Jodwasserstoffsäure in so viel Eisessig gelöst, daß eine homogene Flüssigkeit entstand, und dann unter Zusatz von etwas rotem Phosphor etwa $4\,^1/_2$ Stunden gekocht. Darauf habe ich das Ganze mit Wasser versetzt und mit Äther isoliert. Das so entstandene Produkt habe ich noch einmal mit Wasserdampf destilliert und abermals mit Äther isoliert. Es hinterblieb dabei ein Körper, der im Vakuum bei 16 mm Druck bei 130° überging.

Analyse: 0,1275 g Subst., 0,4283 g CO_2, 0,0995 g H_2O.

$C_{16}H_{18}$ Ber.: 91,4 % C 8,6 % H.
Gef.: 91,6 % C 8,7 % H.

$d_4^{19,1} = 0{,}9938$, $d_4^{20} = 0{,}993$, $n_\alpha = 1{,}56007$, $n_{He} = 1{,}56556$, $n_\beta = 1{,}57885$, bei 19,1°. — $n_\alpha^{20} = 1{,}5596$, $n_{He}^{20} = 1{,}5651$, $n_\beta^{20} = 1{,}5784$.

	M_α	M_{He}	$M_\beta - M_\alpha$
Ber. für $C_{16}H_{18}\overline{\vert}_6$ . .	68,38	68,88	1,64
Gef. . . .	68,38	68,93	1,88
EM . . .	0,00	+ 0,05	+ 0,24
E Σ . . .	0,00	+ 0,02	+ 15 %

Vergleichspräparate.

1. 2,2-Diphenylbutan: Man stellte zunächst nach A 437, 241 aus 5 g 1,1-Diphenyl-propanol-(1)-methyläther das 1,1-Diphenyl-propyl-Kalium dar und gab zu diesem vorsichtig etwas mehr als die theoretische Menge jodfreies Jodmethyl. Nach dem Verschwinden der roten Kaliumverbindung schüttelte man mit Wasser durch und isolierte das Reaktionsprodukt aus der ätherischen Schicht. Man erhielt dabei ein dickes Öl, das unter 16 mm Druck bei 130° überging.

Analyse: 0,1873 g Subst., 0,6281 g CO_2, 0,1382 g H_2O.

$C_{16}H_{18}$ Ber.: 91,4 % C 8,6 % H.
Gef.: 91,5 % C 8,3 % H.

$d_4^{18,9} = 0{,}9936$, $d_4^{20} = 0{,}993$, $n_\alpha = 1{,}56198$, $n_{He} = 1{,}56728$, $n_\beta = 1{,}58026$, bei 18,4°. — $n_\alpha^{20} = 1{,}5615$, $n_{He}^{20} = 1{,}5668$, $n_\beta^{20} = 1{,}5798$.

	M_α	M_{He}	$M_\beta - M_\alpha$
Ber. für $C_{16}H_{18}$	68,38	68,88	1,64
Gef.	68,59	69,12	1,83
EM	+ 0,21	+ 0,24	+ 0,19
E Σ	+ 0,10	+ 0,11	+ 11,5 %

2. 1,1-Diphenyl-2-methyl-propan. In der gleichen Weise wie das Monobromid vom Schmelzpunkt 183° habe ich auch das 1,1-Diphenyl-2,2-dimethyl-äthylen mit Jodwasserstoffsäure reduziert. Ich erhielt auch hier ein dickes Öl, welches unter 13 mm Druck bei 146—147° siedet.

Analyse: 0,0934 g Subst., 0,3120 g CO_2, 0,0635 g H_2O.

$C_{16}H_{18}$ Ber.: 91,4 % C 8,6 % H.
Gef.: 91,1 % C 8,3 % H.

$d_4^{18,9} = 0{,}9807$, $d_4^{20} = 0{,}980$, $n_\alpha = 1{,}55204$, $n_{He} = 1{,}55734$, $n_\beta = 1{,}57015$. — $n_\alpha^{20} = 1{,}5515$, $n_{He}^{20} = 1{,}5568$, $n_\beta^{20} = 1{,}5696$.

	M_α	M_{He}	$M_\beta - M_\alpha$
Ber. für $C_{16}H_{18}$	68,38	68,88	1,64
Gef.	68,47	69,02	1,85
EM	+ 0,09	+ 0,14	+ 0,21
E Σ	+ 0,04	+ 0,07	+ 12 %

Zum Vergleich seien hier die physikalischen Konstanten der drei zuletzt beschriebenen Körper noch einmal zusammengestellt:

	d_4^{20}	n_α^{20}	n_{He}^{20}	n_β^{20}
$(C_6H_5)_2CH-CH(CH_3)_2$	0,980	1,5515	1,5568	1,5696
$(C_6H_5)_2C(CH_3)-CH_2-CH_3$	0,993	1,5615	1,5668	1,5798
Reduktionsprodukt des Monobromides	0,993	1,5596	1,5651	1,5784

Die Zusammenstellung läßt erkennen, daß offenbar das Reduktionsprodukt des Monobromides mit dem 2,2-Diphenyl-butan identisch ist.

1, 1-Diphenyl-1, 2-dichlor-2-methyl-propan (XXXI).

Die Anlagerung von zwei Chloratomen an das 1, 1-Diphenyl-2, 2-dimethyl-äthylen gelingt sehr leicht. Man löse den Kohlenwasserstoff in Schwefelkohlenstoff und leite unter Kühlung so lange Chlor ein, bis die Flüssigkeit stark danach riecht. Entfernt man dann den Schwefelkohlenstoff durch Hindurchsaugen eines trockenen Luftstromes, so hinterbleibt ein Rückstand, der langsam erstarrt. Durch Verreiben mit Methylalkohol oder Umkristalliseren mit demselben Lösungsmittel erhält man einen festen weißen Körper vom Schmelzpunkt 63 °.

Analyse (nach Baubigny):

0,1562 g Subst., 11,19 ccm $\frac{1}{10}$n $AgNO_3$.

$C_{16}H_{16}Cl_2$ Ber.: 25,4 % Cl.
Gef.: 25,4 % Cl.

Chlorwasserstoffabspaltung aus dem Dichlorid.

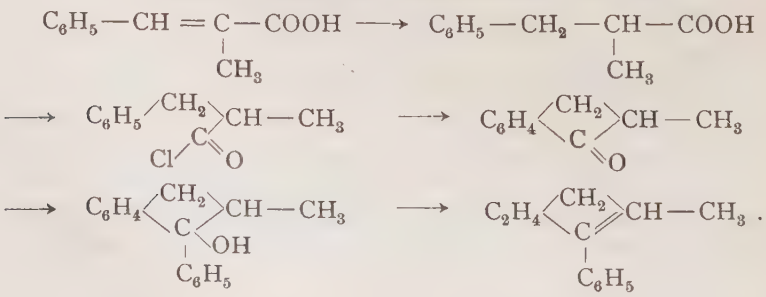
Das Dichlorid spaltete erst beim Erwärmen auf 160—180° Chlorwasserstoff ab. Die Abspaltung war nach ungefähr vier Stunden beendet. Den Rückstand habe ich im Vakuum destilliert, er ging unter 18 mm Druck bei 168—172° über. Das so gereinigte Öl erstarrte beim Verreiben mit Petroläther. Nach dem Umkristallisieren aus demselben Mittel zeigte der Körper den Schmelzpunkt 59 °. Er war halogenfrei.

Analyse: 0,1486 g Subst., 0,5071 g CO_2, 0,0946 g H_2O.

$C_{16}H_{14}$ Ber.: 93,16 % C 6,84 % H.
Gef.: 93,1 % C 7,1 % H.

Darstellung des 1-Phenyl-2-methyl-indens (XXXIII).

Da ich annahm, daß die Chlorwasserstoffabspaltung aus dem Dichlorid unter Ringschluß zum 1-Phenyl-2-methyl-inden vor sich gegangen sei — eine Annahme, die wegen des Schmelzpunktes (1-Phenyl-2-methyl-inden schmilzt bei 57,5 °) meines Körpers sehr wahrscheinlich war —, stellte ich zum Vergleich das betreffende Indenderivat auf dem durch folgende Formelreihe angedeuteten Wege dar.



Im Prinzip ist dies derselbe Weg, den vor einiger Zeit schon F. Mayer und A. Sieglitz[20]) zur Synthese des gleichen Körpers benutzt hatten.

Die α-Methyl-zimtsäure stellte ich nach der Claisenschen Methode[21]) dar. Die Reduktion derselben geschah in üblicher Weise mit Natriumamalgam im Überschuß. Die α-Methyl-hydro-zimtsäure wurde dann mit Thionylchlorid ins Chlorid übergeführt, welches unter 15 mm Druck bei 120—121° siedete. Löst man dieses Chlorid in Schwefelkohlenstoff auf und fügt in kleinen Portionen ein Mol Aluminiumchlorid zu, so verläuft die intramolekulare Chlorwasserstoffabspaltung auch in der Kälte sehr heftig. Nach einigem Erwärmen zersetzte ich in üblicher Weise mit Eis und isolierte mit Äther. Das entstandene 2-Methyl-hydrindon wurde durch Vakuumdestillation gereinigt.

Dieses Hydrindon ließ ich auf eine Lösung von zwei Mol Magnesiumbrombenzol einwirken. Das nach dem Aufarbeiten hinterbliebene Öl, welches noch Diphenyl und andre Nebenprodukte der Grignardschen Reaktion enthielt, wurde zur Wasserabspaltung ohne irgendwelche Reinigung in Eisessig gelöst und mit ein paar Tropfen konzentrierter Schwefelsäure auf dem Wasserbade erwärmt. Das Reaktionsgemisch goß ich dann in Wasser und leitete so lange Wasserdampf hindurch, bis alles Benzol, Brombenzol und Diphenyl abgetrieben waren. Das zurückbleibende Öl wurde abermals mit Äther isoliert und durch Vakuumdestillation gereinigt. Es erstarrte sofort. Ein Gemisch mit dem Körper, den ich durch Chlorwasserstoffabspaltung aus dem 1,1-Diphenyl-1,2-dichlor-2-methyl-propan erhalten hatte, zeigte keine Depression des Schmelzpunktes, die Körper waren also identisch.

1,1,3-Triphenyl-propen-(1) (XXXVIII).

Der Aufbau dieser Substanz, der früher schon von Ziegler und Ullrich[22]) durchgeführt worden war, geht auf die Hydrozimtsäure zurück. 120 g ihres Äthylesters liefern nach Umsatz mit $2^1/_2$ Mol Magnesiumbrombenzol 160 g 1,1,3-Triphenyl-propylalkohol (1) (XXXVII); die Ausbeute beträgt also 82% der Theorie. Dieser Alkohol ist ein gut kristallisierter Körper, er zeigt nach Umkristallisieren aus Petroläther den Schmelzpunkt 88°. Zum Weiterverarbeiten genügt Verreiben mit Petroläther.

Aus diesem Karbinol wird nach der bereits oben beim Diphenyl-isoprophyl-carbinol beschriebenen Methode Wasser abgespalten. Das dabei entstandene 1,1,3-Triphenyl-propen (1) siedet unter 22 mm Druck bei 258°. 160 g Karbinol geben 130 g 1,1,3-Triphenyl-propen (1).

---

[20]) B. 54, 1401 (1921).
[21]) B. 23, 978 (1890).
[22]) B. 57, 1989 (1924).

1,1,3-Triphenyl-1,2-dibrom-propan (XXXIX).

Nach den Erfahrungen, die ich bei der Darstellung des 1,1-Diphenyl-1,2-dibrom-2-methyl-propan gesammelt hatte, mußte ich annehmen, daß auch hier ein Dibromid sehr unbeständig sei. Ich führte darum die Bromierung zuerst unter genau den gleichen Vorsichtsmaßregeln aus, die ich oben bei jenem Körper beschrieben habe. Ich löste 5 g des ungesättigten Kohlenwasserstoffes in absolutem Äther und ließ dann unter sorgfältiger Kühlung und Ausschluß von Feuchtigkeit die berechnete Menge Brom langsam zutropfen. Das Brom wurde sofort verschluckt, nur bei den letzten Tropfen blieb die Farbe länger bestehen. Diese ätherische Lösung schüttelte ich dann sofort mit einer Lösung von 2 g Natrium in Methylalkohol, um den Austausch von Brom gegen Methoxyl zunächst unter möglichst milden Bedingungen zu versuchen. Beim Zusatz der Methylatlösung bildete sich ein dicker weißer Niederschlag. Dieser wurde abfiltriert und zur Entfernung von Bromnatrium mit Wasser ausgewaschen, wobei aber fast nichts in Lösung ging; darauf wurde der Niederschlag mit Methylalkohol gewaschen und getrocknet. Der Körper ließ sich aus einem Gemisch von Äther und Petroläther umkristallisieren und schmolz dann bei 94—95°. Die Brombestimmung stimmte ganz wider Erwarten auf das Dibromid, das sich als recht beständig erwies.

Analyse (nach Baubigny):

0,1173 g Subst., 5,45 ccm $\frac{n}{10}$ $AgNO_3$

$C_{21}H_{18}Br_2$ Ber.: 37,1 % Brom.
Gef.: 37,1 % Brom.

Bei verschiedenen Wiederholungen des Versuches fand ich dann heraus, daß es nicht nötig ist, bei der Bromierung den Zutritt der Luftfeuchtigkeit zu vermeiden, nur ist gute Kühlung nötig, weil sonst Bromwasserstoffabspaltung eintritt. Das Dibromid scheidet sich oft schon beim Bromieren aus der ätherischen Lösung aus, oftmals auch erst beim Animpfen. Zusatz von Methylalkohol bringt das Bromid fast vollkommen zur Abscheidung. Man läßt dann noch einige Zeit in einer Kältemischung stehen und filtriert ab. Die Ausbeute ist fast quantitativ.

1,1,3-Triphenyl-2-brom-1-methoxy-propan (XL).

Ich versuchte, das Dibromid aus Methylalkohol umzukristallisieren. Der Versuch verlief scheinbar ganz glatt, ich erhielt jedoch einen Körper zurück, der einen wesentlich tieferen Schmelzpunkt (84°) hatte als mein Dibromid. Auch der Mischschmelzpunkt mit diesem zeigte eine deutliche Depression. Ich wiederholte darum den Ver-

such mit einer größeren Menge. Ich trug 40 g des Dibromides in 300—400 ccm siedenden Methylalkohol ein. Der Methylalkohol färbte sich zunächst gelblich, wurde aber nach kurzem Kochen wieder farblos. Das Dibromid ging fast völlig in Lösung. Nach dem Eintragen der letzten Portion kochte ich noch fünf Minuten. Das Reaktionsprodukt schied sich beim Erkalten in schönen Kristallen ab. Auch die nicht gelösten Anteile des Dibromides hatten sich umgesetzt. Nachdem ich bis auf —20° abgekühlt hatte, wurde abfiltriert. Dit Mutterlauge, welche Bromwasserstoff gelöst enthält, kann man mit Natriummethylatlösung neutralisieren und dann zum Umsatz einer neuen Portion Dibromid verwenden. Das Reaktionsprodukt läßt sich aus einem Gemisch von Aceton und Methylalkohol umkristallisieren und schmilzt dann bei 84—85°. Die Ausbeute ist fast quantitativ. Die so erhaltene Substanz ist halogenhaltig, eine Brombestimmung stimmt für das 1,1,3-Triphenyl-2-brom-1-methoxy-propan.

Analyse (nach Baubigny):

0,2964 g Subst., 7,8 ccm $\frac{1}{10}$ n $AgNO_3$

$C_{22}H_{21}OBr$ Ber.: 20,96 % Brom.
Gef.: 21,03 % Brom.

Zur Sicherstellung der Konstitution des gebromten Methyläthers spaltete ich aus einer Probe Methylalkohol ab, indem ich sie in Eisessig löste und mit ein paar Tropfen Schwefelsäure einige Zeit auf dem Wasserbade erwärmte. Es schied sich beim Abkühlen ein Körper ab, der sich als identisch erwies mit dem 1,1,3-Triphenyl-2-brom-propen (1) vom Schmelzpunkt 97—98°,

$$\begin{matrix} C_6H_5 \\ C_6H_5 \end{matrix}\!\!>\!C=CBr-CH_2-C_6H_5,$$

das auch bei der Bromwasserstoffabspaltung aus dem Dibromid entsteht und das Ziegler und Ulrich[23]) früher bei der Bromierung des 1,1,3-Triphenyl-propen (1) erhalten hatten.

Denselben Körper erhält man auch, wenn man den bromhaltigen Äther in absolutem Äther löst und dann unter guter Kühlung mit einer Eis-Kochsalzmischung Bromwasserstoff einleitet. Nach dem Isolieren wird der Körper durch Mischschmelzpunkt identifiziert. Eine Rückbildung des Dibromides findet also bei dieser Operation nicht statt.

---

[23]) B. 57, 1989 (1924).

Diphenyl-styryl-carbinol-methyläther (XLI).

Die Bromwasserstoffabspaltung aus dem soeben beschriebenen Äther gelingt ganz allgemein mit einer Lösung von Kalium- oder Natriumhydroxyd in irgendeinem Alkohol, doch geht sie bei Verwendung niederer Alkohole, vor allem bei der von Methylakohol, so langsam vor sich, daß sie selbst nach tagelangem Kochen nicht beendet ist. Man löst daher zweckmäßig 5 g Natrium in 100—150 ccm Amylalkohol auf und fügt dann aus einer Bürette 4 ccm Wasser hinzu, trägt 35 g des oben erhaltenen Methyläthers hinzu und kocht. Es scheiden sich bald reichliche Mengen Bromnatrium ab, nach zwei Stunden ist die Reaktion beendet. Der Amylalkohol wird durch eine Wasserdampfdestillation entfernt. Es bleibt ein dickes Öl zurück, welches man mit Äther isoliert. Es erstarrt beim Abkühlen und Kratzen. Am besten nimmt man es jedoch noch warm mit etwa dem gleichen Volumen Methylalkohol auf und läßt die Lösung unter kräftigem Schütteln erkalten. Der Methyläther des Diphenyl-styryl-carbinols scheidet sich dann in feinen Kristallen ab. Kühlt man am Schluß noch mit einer Kältemischung und saugt dann ab, so ist die Abscheidung so vollkommen, daß aus der Mutterlauge nach Zusatz von etwas Schwefelsäure keine Spur des isomeren Äthers vom Schmelzpunkt 97—98° herauskommt, obgleich dieser in Methylalkohol erheblich schwerer löslich ist als das Derivat des Diphenyl-styryl-carbinols. Die Ausbeute beträgt ungefähr 23—24 g, das sind 90 % der Theorie. Der Körper ist fast völlig rein und schmilzt bei 76—77°. Durch Umkristallisieren aus Methylalkohol kann die Substanz leicht auf den richtigen Schmelzpunkt von 78—79° gebracht werden. Sie bildet farblose, durchsichtige, glänzende Nadeln. Um eine Umlagerung zu vermeiden, setzt man beim Umkristallisieren einen Tropfen Ammoniak zu. Der Körper läßt sich im Hochvakuum unverändert destillieren, er geht bei 0,2 mm Druck bei 187° über.

Analyse: 0,1126 gr Subst., 0,0698 gr H_2O, 0,3624 gr CO_2.

$C_{22}H_{20}$	Ber.:	6,8 % H	87,95 % C.
	Gef.:	6,9 % H	87,8 % C.

Reaktionen des Diphenyl-styryl-carbinol-methyläthers (XLI).

Eine Probe des Diphenyl-styryl-carbinol-methyläthers habe ich in Eisessig gelöst und etwas konzentrierte Salzsäure zugesetzt und erwärmt. Beim Erkalten schied sich ein Körper ab vom Schmelzpunkt 210°. Dieser erwies sich als identisch mit dem früher von Ziegler, Grabbe und Ulrich[24]) beschriebenen Dimeren des Triphenyl-allens vom Schmelzpunkt 210°.

[24]) B. 57, 1983 (1924).

Oxydativer Abbau des Diphenyl-styryl-carbinol-methyläthers.

Zum oxydativen Abbau des Diphenyl-styryl-carbinol-methyläthers wurden 3 g desselben in 400 ccm Aceton gelöst und 4,2 g feingepulvertes Kaliumpermanganat zugegeben. Die Oxydation erfolgte sehr träge. Erst nach viertägigem Stehen bei 25—30° war die Lösung bis zu einem schwachen Rosa entfärbt. Ich gab dann etwas schweflige Säure zu, saugte von dem Braunsteinschlamm ab und verjagte das Aceton vollständig. Die etwa noch im Braunstein enthaltenen organischen Anteile nahm ich nach dem Lösen desselben in verdünnter Schwefelsäure und schwefliger Säure mit Äther auf und vereinigte sie mit dem im Aceton gelöst gewesenen Anteil. Darauf wurden die sauren Oxydationsprodukte dem Äther mit Sodalösung entzogen und mit Salzsäure wieder in Freiheit gesetzt. Sie ließen sich in einen mit Wasserdampf flüchtigen und einen nichtflüchtigen Anteil zerlegen. Beide Anteile wurden mit Äther isoliert. Die flüchtige Säure konnte durch Mischprobe als Benzoesäure identifiziert werden. Die nichtflüchtige Säure schmolz bei 145°, nach Umkristallisieren mit etwas Eisessig bei 150°, dem richtigen Schmelzpunkt der Benzilsäure, mit der sie sich nach der Mischprobe als identisch erwies. Die primär sicher entstandene Methylätherbenzilsäure, deren Methoxyl ähnlich locker gebunden sein dürfte wie das des Benzhydrol- und Triphenylcarbinol-methyläthers, hatte offenbar ihre Methoxylgruppe in der heißen Mineralsäure während der Wasserdampfdestillation gegen die Hydroxylgruppe eingetauscht, ein Vorgang, der noch dadurch begünstigt sein mag, daß ich den Destillierkolben zum schnelleren Übertreiben der Benzoesäure während der Destillation im Ölbad auf 150° erhitzt hatte.

Die in der ätherischen Lösung verbliebenen neutralen Anteile bestanden zum größten Teile aus unverändertem Ausgangsmaterial. Sie rochen nicht im geringsten nach Benzoesäure-methylester, auch gaben sie nach dem Behandeln mit alkoholischem Kali keine Spur von Benzoesäure. (Vergl. die Oxydationsprodukte des von Straus und Ehrenstein[25]) als stereoisomer betrachteten Methyläthers des 1,3,3-Triphenyl-allyl-alkohol-(1) [XLIII]).

Umlagerung des Diphenyl-styryl-carbinol-methyläthers unter dem Einfluß von Säuren.

Die Umlagerung in den isomeren Methyläther des 1,3,3-Triphenyl-allyl-alkohol-(1) (XLIII) verläuft am glattesten, wenn man den Körper in Methylalkohol löst und nach Zusatz einer Spur methylalkoholischer

[25]) A. 442, 93 (1925).

Schwefelsäure stehen läßt. Nach einer Stunde bemerkt man die Abscheidung eines festen Körpers, am anderen Tage hat sich ein dicker Brei gebildet. Der abgeschiedene Körper erweist sich nach dem Trocknen durch Mischprobe als der Methyläther des 1, 3, 3-Triphenyl-allyl-alkohol-(1), der in Methylalkohol bedeutend schwerer löslich ist als das Ausgangsmaterial und sich darum gleich nach dem Entstehen abscheidet. Die Reaktion verläuft fast quantitativ, der gebildete Körper ist völlig rein und zeigt den von Straus und Ehrenstein[26]) angegebenen Schmelzpunkt von 99—100°, der etwas höher ist als der früher von Ziegler und Grabbe[27]) sowie von K. H. Meyer und K. Schuster[28]) beobachtete Schmelzpunkt. Die Reaktion gelingt auch in anderen Lösungsmitteln, z. B. reinem Aceton.

Ich habe bei einem weiteren Versuche, die Umlagerung durchzuführen, statt der Spur Schwefelsäure eine Spur Eisessig zugesetzt. Nach drei Stunden habe ich die Umlagerung durch Zusatz eines Tropfens Ammoniaklösung beendet. Am anderen Tage war ein dicker Brei entstanden. Es hatte sich — wahrscheinlich wegen des mit dem Ammoniak zugesetzten Wassers — der Ausgangskörper in völliger Reinheit wieder abgeschieden. Eisessig bewirkt also keine Umlagerung.

1, 3, 3-Triphenyl-allyl-chlorid (XLIV).

Suspendiert man den Diphenyl-styryl-carbinol-methyläther in absolutem Äther und leitet unter guter Kühlung Chlorwasserstoff ein, so geht der Körper in Lösung. Beim Kratzen scheidet sich dann sofort das entstandene 1, 3, 3-Triphenyl-allyl-chlorid fest ab. Es gleicht in allen Stücken völlig dem früher von Ziegler und Grabbe[29]) aus dem isomeren 1, 3, 3-Triphenyl-allyl-methyläther in gleicher Weise hergestellten Chlorid.

Diphenyl-styryl-methan (XLVIII).

Man läßt vorsichtig ein Mol Cinnamalchlorid zur ätherischen Lösung von 2,5 Mol Magnesiumbrombenzol zutropfen. Dabei erfolgt eine sehr stürmische Reaktion. Ist alles Chlorid eingetragen, so erwärmt man noch eine Viertelstunde auf dem Wasserbad und arbeitet dann in der üblichen Weise auf. Das Reaktionsprodukt trennt man durch Wasserdampfdestillation von flüchtigen Nebenprodukten, wie Benzol, Brombenzol und Diphenyl, und rektifiziert es zum Schluß im Vakuum. Zuerst geht dabei ein beträchtlicher halogenhaltiger Vorlauf über, den ich nicht näher untersucht habe. Das Diphenyl-styryl-methan

---

[26]) A. 442, 93 (1925).
[27]) B. 57, 1987 (1924).
[28]) B. 55, 817 (1922).
[29]) B. 57, 1987 (1924).

selbst geht unter 15 mm Druck bei 250° über, im Hochvakuum destilliert es unter 0,2 mm Druck bei 180°. Der Körper erstarrt leicht und schmilzt nach Umkristallisieren aus Eisessig bei 97—98°. Die Ausbeute ist mäßig.

Analyse: 0,1702 g Subst.; 0,5803 g CO_2; 0,1030 g H_2O.

$C_{21}H_{18}$ Ber.: 93,3% C 6,7% H.
Gef.: 93,0% C 6,8% H.

Konstitutionsbeweis: 1. durch Reduktion: Ich löste 1 g des Körpers in 10 ccm absolutem Alkohol auf, erwärmte zum Sieden und trug 1 g Natrium — das ist das Fünffache der Theorie — allmählich ein. Die Aufarbeitung ergab ein Öl, das beim Kratzen erstarrte. Ich verrieb die erstarrte Masse zuerst mit Methylalkohol, saugte ab und kristallisierte dann noch einmal mit Methylalkohol um. Das so gereinigte Produkt schmolz bei 46—47°, es war 1, 1, 3-Triphenyl-propan (LIII), was durch den Mischschmelzpunkt bewiesen wurde.

2. Oxydation: Ich löste 0,5 g des Körpers in etwa 20 ccm Eisessig auf und gab die mit ganz wenig Wasser verflüssigte theoretische Menge Chromsäureanhydrid zu. Ich erwärmte zuerst drei Stunden auf 60—70°, dann noch eine Stunde auf 100° und zuletzt noch einige Minuten bis zum Sieden des Eisessigs. Das Chromsäureanhydrid war dann völlig verbraucht. Durch Eingießen in verdünnte Schwefelsäure fällte ich die organischen Bestandteile aus, nahm sie mit Äther auf, wusch die ätherische Lösung zur Entfernung der Essigsäure mehrmals mit Wasser aus und entzog ihr schließlich durch etwas Sodalösung die entstandenen Säuren. Die wieder ausgefällten Säuren wurden an der Luft getrocknet und dann zwischen zwei Uhrgläsern auf siedendem Wasserbade erwärmt. Benzoesäure sublimierte dabei in den charakteristischen Formen heraus und ließ sich durch Mischschmelzpunkt identifizieren. Der unscharf schmelzende Rückstand wurde dann noch einmal mit Wasser ausgekocht und abfiltriert. Im Filtrat schied sich beim Erkalten noch etwas Benzoesäure ab. Der etwas bräunlich gefärbte Rückstand, dessen Menge zum Umkristallisieren nicht mehr ausreichte, schmolz nach vorherigem Erweichen bei 142°. Ein Gemisch mit Diphenylessigsäure schmolz bei 143° (Diphenylessigsäure schmilzt bei 144°). Der Körper war also mit dieser Säure identisch.

Damit dürfte die Konstitution unseres ungesättigten Kohlenwasserstoffes bewiesen sein.

1, 3-Diphenyl-propen (LV).

Das 1, 3-Diphenylpropen erhält man am besten dadurch, daß man $1^1/_2$ Mol Magnesiumbrombenzol auf 1 Mol 1-Phenyl-3-chlorpropen (1) in der üblichen Weise einwirken läßt. Nach dem Zer-

setzen des Reaktionsgemisches mit Eis schaltet man eine Wasserdampfdestillation ein, destilliert aber nicht länger als eine halbe Stunde, weil sonst der Körper selbst in merklicher Menge mit übergeht. Der Rückstand wird mit Äther isoliert und im Vakuum destilliert. Er siedet unter 23 mm Druck bei 186—188°. Aus 50 g Chlorid erhält man 48 g Kohlenwasserstoff.

1,3-Diphenyl-1,2-dibrom-propan (LVI).

Der soeben beschriebene Kohlenwasserstoff wird in Tetrachlorkohlenstoff bromiert. Nach Abdampfen des Lösungsmittels hinterbleibt eine halbfeste Masse, aus der sich durch Verreiben mit Alkohol das feste Dibromid isolieren läßt. Nach dem Umkristallisieren aus Alkohol zeigt es den Schmelzpunkt 106° (nach Dieckmann 110°). Ich habe bei Wiederholungen des Versuches den Körper nicht mehr umkristallisiert, sondern nur mit Alkohol verrieben und das so erhaltene Produkt weiterverarbeitet.

1,3-Diphenyl-1-methoxy-2-brom-propan (LVII).

Man kochte das Dibromid mit einer Lösung von genau einem Mol Natrium in Methylalkohol bis zur neutralen Reaktion, wozu etwa drei Stunden nötig waren. Da das nach dem Eingießen in Wasser mit Äther isolierte Reaktionsprodukt nicht zum Erstarren zu bringen war, wurde es im Hochvakuum destilliert, wobei drei Fraktionen aufgefangen wurden:

1. 145—150°; 2. 150—158°; 3. 158—160°.

Die letzte Fraktion betrug ungefähr zwei Drittel der Gesamtmenge und wurde weiterverarbeitet. Eine Brombestimmung der dritten Fraktion ergab folgende Werte:

Analyse (nach Baubigny): 0,3120 g Subst.; 9,57 ccm $\frac{1}{10}$ n $AgNO_3$.

$C_{16}H_{17}OBr$ Ber.: 26,2 % Brom.
Gef.: 24,5 % Brom.

Nach dieser Analyse war der Körper nicht ganz rein. Er wurde mit einer Lösung von Natriumhydroxyd in Amylalkohol gekocht, wobei sich sofort ein dicker Brei von Bromnatrium abschied. Nach mehrstündigem Kochen entfernte ich den Amylalkohol durch Wasserdampfdestillation, worauf sich mit Äther ein Öl isolieren ließ, das unter 30 mm Druck bei 185—195° überging. Die Siedetemperatur ließ sich infolge der kleinen Menge nicht besser bestimmen.

Da die Substanz aus unreinem Ausgangsmaterial hergestellt worden war, verzichtete ich auf eine Analyse. Ich löste vielmehr die ganze Menge in absolutem Äther und leitete Chlorwasserstoff ein.

Nach Sättigung mit Chlorwasserstoff blieb das Gemisch über Nacht stehen. Am anderen Tage entfernte ich den Chlorwasserstoff durch Ausschütteln mit Wasser. Der Äther hinterließ nach dem Abdampfen eine feste Masse, die sich in einer verhältnismäßig großen Menge heißen Alkohols klar löste. Beim Abkühlen kam nur eine kleine Menge eines Körpers heraus, der bei 170° schmolz und der nicht näher untersucht werden konnte. Bei völligem Eindampfen der Mutterlauge hinterblieb in weit größerer Menge ein fester Körper, der nach einer nochmaligen Umkristallisation aus wenig Alkohol bei 72° schmolz. Er war identisch mit Benzylacetophenon (Mischprobe).

1,1,3-Triphenyl-butanol-(1) (LXIX).

Das 1,1,3-Triphenyl-butanol erhielt ich durch Einwirkung von einem Mol β-Methyl-hydro-zimtsäure-äthylester auf $2^1/_2$ Mol Magnesiumbrombenzol, und zwar erhielt ich aus 25 g des Esters 30 g Karbinol. Das Karbinol läßt sich aus Äthylalkohol oder Benzin umkristallisieren und schmilzt bei 90—91°.

Analyse: 0,0969 g Subst.; 0,3108 g CO_2, 0,0624 g H_2O.

$C_{22}H_{22}O$	Ber.:	87,4% C	7,34% H.
	Gef.:	87,5% C	7,2 % H.

1,1,3-Triphenyl-buten-(1) (LXI).

Diesen Kohlenwasserstoff bekommt man aus dem soeben beschriebenen Karbinol durch Wasserabspaltung in der oben mehrfach beschriebenen Weise. Er ist ein dickes Öl und siedet unter 33 mm Druck bei 244°.

Analyse: 0,1870% Subst.; 0,6347% CO_2, 0,1203 g H_2O.

$C_{22}H_{20}$	Ber.:	92,9% C	7,1% H.
	Gef.:	92,6% C	7,2% H.

Bromierung des 1,1,3-Triphenyl-buten-(1).

Zur Bromierung habe ich den soeben beschriebenen Kohlenwasserstoff in absolutem Äther gelöst, gut mit Eis-Kochsalzmischung gekühlt und die theoretische Menge Brom aus einer Bürette unverdünnt zugetropft. Das Brom wurde glatt absorbiert, das Dibromid schied sich teilweise ölig ab. Ich ließ daher das Gemisch bis zum anderen Tage gut verschlossen im Eisschrank stehen, um auf diese Weise vielleicht noch eine Kristallisation zu erzielen. Am anderen Tage war jedoch keine Kristallisation eingetreten, vielmehr zeigten beim Öffnen des Gefäßes dicke Wolken von Bromwasserstoff, daß

das Dibromid sich zum größten Teil zersetzt hatte. Ich verzichtete darum auf die Isolation des Dibromides, dampfte den Äther ab und erwärmte zur Vollendung der Bromwasserstoffabspaltung noch einige Zeit auf dem Wasserbad. Das hinterbleibende Produkt erstarrte beim Verreiben mit Methylalkohol. Durch Umkristallisieren aus Methylalkohol erhielt ich die Substanz in schönen weißen Blättchen, die bei 107,5—108,5° schmolzen.

Analyse (nach Baubigny): 0,2030 g Subst.; 5,6 ccm $\frac{1}{10}$ n $AgNO_3$.

$C_{22}H_{19}Br$ Ber.: 22,0% Brom.
Gef.: 22,2% Brom.

Bromwasserstoffabspaltung aus dem Monobromid.

Die Bromwasserstoffabspaltung aus dem Monobromid vom Schmelzpunkt 107,5—108,5° führte ich nach der schon mehrfach erwähnten Methode mit Natriumhydroxyd in Amylalkohol durch. Es schied sich dabei bald Bromnatrium ab. Nach dem Aufarbeiten in üblicher Weise hinterblieb ein Körper, der beim Verreiben mit Methylalkohol erstarrte. Derselbe wurde aus Äthylalkohol umkristallisiert und schmolz dann bei 99,5—100,5°.

Molekulargewichtsbestimmung:

0,1086, 0,1818 g Subst. in 11,772 g Benzol, $\Delta = 0{,}172$; 0,287.

$C_{22}H_{18}$ Ber.: 282 Gef.: 274; 275.

Analyse: 0,0978 g Subst.; 0,3355 g CO_2; 0,0569 g H_2O.

$C_{22}H_{18}$ Ber.: 93,6% C 6,4% H.
Gef.: 93,6% C 6,5% H.

Konstitutionsbeweis: Um die Konstitution dieses Körpers vom Schmelzpunkt 99,5—100,5° aufzuklären, löste ich 0,5 g in Eisessig und versetzte mit der theoretischen Menge Chromsäureanhydrid, gelöst in ein paar Tropfen Wasser. Ich erwärmte dann zuerst ein paar Stunden auf 60°, dann weitere drei Stunden auf 100° und zuletzt bis zum Sieden des Eisessigs. Das Reaktionsgemisch versetzte ich dann mit Wasser und Äther, schüttelte die ätherische Lösung mehrmals mit Wasser durch, um den Eisessig zu entfernen, und entzog ihr dann die etwa entstandenen Säuren durch Ausschütteln mit Sodalösung. Beim Wiederansäuern des Sodaauszuges entstand nur eine Trübung. Die in ganz geringer Menge ausgeschiedene Säure isolierte ich mit Äther und identifizierte sie als Benzoesäure.

Die ätherische Lösung hinterließ nach dem Abdampfen des Äthers ein Öl, welches stark nach Acetophenon roch. Um dieses von dem sicher entstandenen Benzophenon zu trennen, destillierte

ich kurz mit Wasserdampf. Dabei ging eine geringe Menge eines Öles über, das durch Äther isoliert wurde. Ich erhielt so einen Tropfen Öl, den ich ohne weitere Untersuchung mit wäßrig-alkoholischer Semicarbazidlösung schüttelte. Schon nach kurzer Zeit schied sich ein kristalliner weißer Körper ab, den ich durch die Mischprobe als Semicarbazon des Acetophenons identifizieren konnte.

1,1-Diphenyl-1-methoxy-2-methyl-propan (LXXV).

Die Verätherung des 1,1-Diphenyl-2-methyl-propanol-(1) führte ich folgendermaßen aus: Ich löste die Substanz in dem fünffachen Volumen Methylalkohol und fügte etwas Schwefelsäure, verdünnt mit Methylalkohol, zu. Die Menge der Schwefelsäure betrug 5% des Gesamtvolumens des Gemisches. Nach einigen Tagen bildeten sich zwei Schichten. Ich fügte so viel Methylalkohol zu, daß die Schichten wieder verschwanden, und fügte auch noch etwas Schwefelsäure zu. Nach einigen Tagen habe ich dann neutralisiert und den Alkohol zum größten Teil abdestilliert. Das sich dabei wieder ausscheidende Öl wurde mit Äther aufgenommen, mit Wasser gewaschen, getrocknet und vom Äther befreit. Das hinterbleibende Öl zeigte keine Neigung zum Kristallisieren und wurde darum im Vakuum destilliert. Unter 28 mm Druck ging es konstant bei 190° über.

Analyse: 0,1509 g Subst.; 0,4702 g CO_2; 0,1116 g H_2O.

$C_{17}H_{20}O$	Ber.:	84,95% C	8,4% H.
	Gef.:	85,0% C	8,6% H.

Spaltung des 1,1-Diphenyl-1-methoxy-2-methyl-propans (LXXVI).

5 g dieses Äthers habe ich in absolutem Äther gelöst, im Stickstoffstrom mit der theoretischen Menge Kalium und etwas Quarz versetzt, eingeschmolzen und kräftig geschüttelt. Es bildete sich bald die schön dunkelrot gefärbte Kaliumverbindung. Als in dem Stickstoffröhrchen kein metallisches Kalium mehr zu sehen war, wurde es geöffnet und Tetramethyläthylenbromid zugesetzt. Etwa noch vorhandenes metallisches Kalium wurde durch Zusatz von Methylalkohol unschädlich gemacht. Beim darauffolgenden Durchschütteln mit Wasser blieb das Reaktionsprodukt als weißer Niederschlag im Äther suspendiert und konnte durch Abfiltrieren vom Äther getrennt werden. Alle diese Operationen wurden im Stickstoffstrom ausgeführt. Der Körper selbst schmilzt bei 122°. Er entfärbt Jodlösungen, zersetzt sich aber erst beim Kochen in benzolischer Lösung.

Analyse: 0,1415 g Subst.; 0,4748 g CO_2; 0,1064 g H_2O.

$C_{32}H_{34}$	Ber.:	8,2% H	91,8% C.
	Gef.:	8,4% H	91,6% C.

Molekulargewichtsbestimmung:

0,3054 g Subst. in 14,43 g Benzol; $\Delta = 0{,}248°$.
$C_{32}H_{34}$ Ber.: M = 418 Gef.: M = 435.

Die vorliegende Arbeit wurde im Chemischen Institut der Universität Marburg ausgeführt. Herrn Privatdozenten Dr. K. Ziegler bin ich für die Anregung zu dieser Arbeit und ihm sowie Herrn Geh. Reg.-Rat Prof. Dr. K. v. Auwers für das stetige Interesse an derselben zu größtem Danke verpflichtet.

Lebenslauf.

Am 26. April 1900 wurde ich, Karl Wilhelm Richter, als Sohn des Lehrers Friedrich Richter zu Hirschbach (Kreis Schleusingen) geboren. Im Jahre 1905 zog ich mit meinen Eltern nach Suhl, wo ich zuerst die Volksschule und seit Ostern 1910 die Oberrealschule besuchte. Im September 1918 bestand ich die Notreifeprüfung. Vom 1. Oktober bis 15. Dezember 1918 war ich im Heeresdienst. Im Sommersemester 1919 ließ ich mich an der Universität Marburg immatrikulieren. Ende des Sommersemesters 1921 bestand ich das erste, Anfang Sommersemester 1923 das zweite Verbandsexamen. Im Sommersemester 1925 zog ich mit meinem Lehrer, Herrn Privatdozenten Dr. Ziegler, nach Frankfurt, wo ich im Privatlaboratorium desselben im Chemischen Institut der Universität meine Doktorarbeit beendete.

Meine akademischen Lehrer waren die Herren v. Auwers, Strecker, Neumann, Hensel, Richarz, Thiel, Weigel, Ziegler, Reißert, Krollpfeiffer.